

[A34948-PCT USA 069277.0109]

1713  
JFW

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant : Ricardo Blach Vizoso  
App No. : 10/048,141  
Filed : October 1, 2002  
For : FLUID COMPOSITION SUITABLE FOR THE PRODUCTION  
AND PREPARATION OF ION EXCHANGE MEMBRANES  
Examiner : Tatyana Zalukaeva  
Art Unit : 1713

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the  
United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed  
to: Assistant Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA  
22313-1450 on

August 11, 2004

Gary Abelev (Reg. No. 40,479)

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119(e)**

Assistant Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

A claim for priority is hereby made under the provisions of 35 U.S.C.  
§119(e) for the above-identified application, based on Spanish Patent Application No.  
9901653 filed July 22, 1999.

A certified copy of this Spanish application is enclosed.

Respectfully submitted,

Gary Abelev  
Patent Office Reg. No. 40,479  
Attorney for Applicant(s)  
212-408-2522





MINISTERIO  
DE INDUSTRIA, TURISMO  
Y COMERCIO



Oficina Española  
de Patentes y Marcas

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

## CERTIFICADO OFICIAL

Por la presente certifico que los documentos adjuntos son copia exacta de la solicitud de PATENTE de INVENCION número 9901653, que tiene fecha de presentación en este Organismo el 22 de Julio de 1999.

Madrid, 11 de Junio de 2004

El Director del Departamento de Patentes  
e Información Tecnológica.

P.D.

P.A.

CARMEN LENCE REIJA





OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y  
MARCAS

INSTANCIA DE SOLICITUD DE:

☒ PATENTE DE INVENCION ☐ MODELO DE UTILIDAD

(1) <input type="checkbox"/> SOLICITUD DE ADICION <input type="checkbox"/> SOLICITUD DIVISIONAL <input type="checkbox"/> CAMBIO DE MODALIDAD <input type="checkbox"/> TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA		(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD MODALIDAD NUMERO SOLICITUD FECHA SOLICITUD		NUMERO DE SOLICITUD <b>P9901653</b>	
				FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN O.E.P.M. <b>'99 JUL 22 11:18</b>	
				FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO OEPM	
(3) LUGAR DE PRESENTACION <b>MADRID</b>		CODIGO <b>28</b>			
(4) SOLICITANTES(S)		APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA		NOMBRE	
DAVID SYSTEMS TECHNOLOGY, S.L.				DNI <b>B-95-002630</b>	
(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE		OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS Dpto. SECRETARIA GENERAL REPROGRAFIA Panamá, 1 - Madrid 28071			
DOMICILIO <b>Carbonero y Sol nº 30</b>		TELEFONO			
LOCALIDAD <b>MADRID</b>		CODIGO POSTAL <b>28006</b>			
PROVINCIA <b>MADRID</b>		CODIGO PAIS <b>ES</b>			
PAIS RESIDENCIA <b>ESPAÑA</b>		CODIGO NACION <b>ES</b>			
NACIONALIDAD <b>ESPAÑOLA</b>					
(6) INVENTORES		(7) <input type="checkbox"/> EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR <input checked="" type="checkbox"/> EL SOLICITANTE NO EL INVENTOR O UNICO INVENTOR		(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO <input checked="" type="checkbox"/> INVENC. LABORAL <input type="checkbox"/> CONTRATO <input type="checkbox"/> SUCESION	
APELLIDOS		NOMBRE		NACIONALIDAD -- COD. NACION	
VER HOJAS INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS					
(9) TITULO DE LA INVENCION		COMPOSICIÓN FLUIDA ADECUADA PARA LA PRODUCCIÓN Y REPARACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO			
(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 25.2 L.P.		<input type="checkbox"/> SI <input checked="" type="checkbox"/> NO			
(11) EXPOSICIONES OFICIALES		LUGAR FECHA			
(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD		PAIS DE ORIGEN COD. PAIS NUMERO FECHA			
(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P.		<input type="checkbox"/> SI <input checked="" type="checkbox"/> NO			
(14) REPRESENTANTE		APELLIDOS <b>CARPINTERO LOPEZ</b>		NOMBRE <b>FRANCISCO</b>	
DOMICILIO <b>C/ Alcalá, 35</b>		LOCALIDAD <b>MADRID</b>		CODIGO <b>4030</b>	
				PROVINCIA <b>MADRID</b>	
				COD. POSTAL <b>28014</b>	
(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN		FIRMA DEL FUNCIONARIO			
<input checked="" type="checkbox"/> DESCRIPCION. Nº DE PAGINAS..... 23 <input checked="" type="checkbox"/> REIVINDICACIONES. Nº DE PAGINAS. 2 <input type="checkbox"/> DIBUJOS. Nº DE PAGINAS..... <input type="checkbox"/> RESUMEN <input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD <input type="checkbox"/> TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD		<input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE REPRESENTACION <input type="checkbox"/> PRUEBAS <input checked="" type="checkbox"/> JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS <input checked="" type="checkbox"/> HOJA DE INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS <input checked="" type="checkbox"/> OTROS			
(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION		FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE			
Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa dence- sion; para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.					

1. O.E.P.M. Expediente



FECHA DE PRESENTACION

## HOJA INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS

<input checked="" type="checkbox"/> PATENTE DE INVENCION			
<input type="checkbox"/> MODELO DE UTILIDAD			
(4) SOLICITANTES	APELLIDOS O RAZON SOCIAL	NOMBRE	DNI
(6) INVENTORES	APELLIDOS	NOMBRE	NAC.
BLACH VIZOSO		RICARDO	ES
SERGEY		TIMOTEEV	RU
LYUBOV		BOBROVA	RU
FATEEV		VLADIMIR	RU
(11) EXPOSICIONES OFICIALES			
LUGAR:		FECHA:	
(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAIS DE ORIGEN	CODIGO	NUMERO	FECHA



DATOS DE PRIORIDAD		A1	12 PATENTE DE INVENCION
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS	21 NUMERO DE SOLICITUD
			22 FECHA DE PRESENTACION

P9

9901653

71 SOLICITANTE (S) DAVID SYSTEMS TECHNOLOGY, S.L.		NACIONALIDAD ESPAÑOLA	
DOMICILIO Carbonero v Sol n° 30 MADRID		28006 MADRID	
72 INVENTOR (ES) VER HOJAS INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS		BLACH VIZOSO SERGEY	
		RICARDO TIMOTEEV	
73 TITULAR (ES)			
11 N.º DE PUBLICACION	45 FECHA DE PUBLICACION	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)
51 Int. Cl. C08L 24/18; 24/22			
54 TITULO			
COMPOSICIÓN FLUIDA ADECUADA PARA LA PRODUCCIÓN Y REPARACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO			

57 RESUMEN: (APORTACION VOLUNTARIA, SIN VALOR JURIDICO)
---

**COMPOSICIÓN FLUIDA ADECUADA PARA LA PRODUCCIÓN Y REPARACIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO**

Composición fluida que contiene copolímero de intercambio iónico perfluorado con grupos funcionales -SO<sub>3</sub>M, iones de M-hidrógeno o iones de metales alcalinos (EM mayor de 900) y un disolvente orgánico polar o una mezcla de un disolvente orgánico polar y un disolvente no polar y, como copolímero de intercambio iónico perfluorado, la composición contiene un copolímero de intercambio iónico perfluorado con un grado de cristalinidad del 2 al 10% y una relación entre la densidad del copolímero de intercambio iónico indicado y la densidad del copolímero perfluorado original en forma no iónica de 0,90-0,97. La relación de los componentes es, en % en masa:

Copolímero de intercambio iónico perfluorado 1-35  
Disolvente orgánico polar o mezcla de disolvente orgánico polar con disolvente no polar 65-99.

Tales composiciones se usan en la producción y reparación de membranas de intercambio iónico (IEM), que se usan en la electrolisis alcalina con cloro o en la electrolisis acuosa en celdas de separación de combustible y gas.

o el copolímero de tetrafluoroetileno con éter vinílico



que contiene azufre con la siguiente fórmula:



con una masa equivalente (EM) de 400-1000.

5 Como disolvente orgánico polar, la composición  
contiene un disolvente que se elige entre el grupo de  
alcoholes alifáticos con un número de átomos de carbono no  
mayor de 4 (metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-  
iso- y terc-butanol), fluoroalcoholes  $\text{H}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ , amidas  
sustituidas (dimetilformamida, dimetilacetamida, etc.),  
10 cellosolve, acetona y otros.

La composición se obtiene mezclando el copolímero con  
el disolvente mientras que se calienta a 22-170°C y se  
remueve. (En la patente japonesa N° 13333/7 no se  
15 presentan detalles del proceso tales como la duración, la  
posibilidad de concentración etc.). Cuando los componentes  
se mezclan, se obtiene una composición que contiene de un  
0,09 a un 30% en masa de copolímero. A partir de esta  
composición se podrían obtener IEM usadas en electrólisis  
y filtros de baterías separadoras mediante rociado o  
20 impregnación. El contenido del copolímero en la  
composición depende apreciablemente de la EM del  
copolímero usado. Cuando se usa un copolímero con un valor  
de EM de 400-860, puede obtenerse una composición con un  
30% en masa de copolímero, y usando un copolímero con una  
25 EM de 860-1000 puede obtenerse una composición con un 0,5-  
1% en masa.

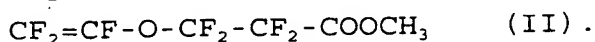
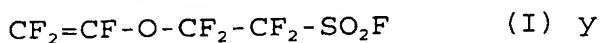
Las desventajas de la composición fluida descrita son  
las siguientes:

1. Cuando se usan copolímeros de intercambio iónico con  
30 valores de EM bajos (no mayores de 1000) para la  
composición, las películas obtenidas (membranas) no  
son suficientemente fuertes, especialmente a altas  
temperaturas. Así pues, las IEM producidas a partir  
de tales composiciones no pueden funcionar durante un

largo período en las celdas de combustible (FC), en la electrólisis acuosa ni en la electrólisis alcalina con cloro. Además, las IEM producidas a partir de un copolímero con EM < 1000, aunque se hayan producido mediante impregnación, no son adecuadas para la hidrólisis alcalina con cloro a causa de su baja selectividad y alta permeabilidad de gases.

2. Los bajos contenidos de copolímero (0,54-1)% cuando se usa un copolímero con una EM comparativamente baja (860-100) debidos al pequeño espesor (5-6 mkm) de la película después de que la composición se haya aplicado de una vez sobre la base. De esta forma, sería necesaria la aplicación de más de 25-30 con la eliminación obligatoria del disolvente y la siguiente aglomeración para producir la IEM que se usa normalmente en la electrólisis y en las FC (150-200  $\mu\text{m}$  de espesor). Las composiciones que contienen copolímeros con bajos valores de EM (menores de 860) podrían usarse para producir IEM en forma de películas o fibras a causa de su baja resistencia, aunque el contenido de copolímero sería mayor de un 30% en masa.

También se conoce una composición polimérica que contiene un polímero perfluorado con secciones que pueden convertirse en grupos de intercambio iónico y un disolvente (patente de la URSS N° 1769760, IPC C 08 L 27/12, publicada el 15.10.92). Como polímero perfluorado, la composición contiene de un 0,3 a un 13,9% en masa de copolímero de tetrafluoroetileno y monómeros elegidos entre el grupo que contiene:



La EM del copolímero (I) de tetrafluoroetileno y monómero es de 850 a 1160 y la EM del copolímero (II) de

tetrafluoroetileno y monómero es de 755 y 847, es decir, la EM del copolímero que se usa en la composición es de 755 a 1160. Como disolvente, la composición contiene un 99,7-86,2% en masa de 1,2-dibromotetrafluoroetano (DBTFE).

5        La composición polimérica indicada se obtiene mezclando el copolímero perfluorado en forma no iónica (con grupos  $-\text{SO}_2\text{F}$  o  $-\text{COOCH}_3$ ) con la primera porción del DBTFE en el molino de percusión de muelas horizontales de laboratorio durante 12 horas. Después se añade la parte  
10        restante de DBTFE y la mezcla remueve adicionalmente durante 3 horas. La composición obtenida es una dispersión del 0,3 al 13,8% de copolímero perfluorado en DBTFE. La IEM se produce a partir de la composición aplicando la dispersión sobre una lámina de papel de aluminio y después  
15        provocando la aglomeración a 250-303°C. La dispersión se aplica sobre la lámina 2-5 veces hasta que se consigue el espesor necesario de la película. La película obtenida se hidroliza mediante el uso de una solución acuosa al 25% de hidróxido sódico, a 90°C, durante 16 horas, para convertir  
20        los grupos originales del copolímero perfluorado que no son de intercambio iónico en grupos de intercambio iónico. Después, la película hidrolizada se usa como una IEM en la cuba electrolítica para obtener cloro y álcalis.

25        Las desventajas de la composición posterior a la patente de la URSS N° 1769760 son:

1.        La imposibilidad de obtener IEM directamente a partir de la composición polimérica indicada, porque la composición contiene el copolímero con grupos no iónicos y se requiere otra hidrólisis de las  
30        películas formadas para convertir estos grupos en grupos de intercambio iónico.
2.        La necesidad de usar altas temperaturas (de aproximadamente 250 a 300°C) cuando se obtienen las películas u otros artículos, a causa de que la

composición polimérica es la dispersión del copolímero en el disolvente y se requieren altas temperaturas para la aglomeración del copolímero.

3. El campo limitado de aplicación de la composición, a causa de que tal composición no puede usarse para impregnar materiales sin resistencia térmica y químicamente inestables tales como papel, carbón, polietileno y otros, usados como filtros en la industria farmacéutica o en medicina, que no pueden soportar las altas temperaturas de aglomeración y la hidrólisis mediante el uso de una solución al 25% de hidróxido sódico, a 90°C, durante 16 horas, necesarias para la conversión de los grupos no iónicos.

- Lo más parecido a la composición reivindicada en cuanto a las propiedades esenciales, es una composición fluida de acuerdo con la patente de la URSS N° 1286108 (IPC<sup>3</sup> C08 J 3/02, publicada el 23.01.87), que contiene un copolímero de intercambio iónico perfluorado con grupos funcionales  $-\text{SO}_3\text{M}$ , M-hidrógeno o iones de metales alcalinos (Na o K), (EM 1050-1500) y un disolvente. Como copolímero de intercambio iónico perfluorado, la composición contiene, por ejemplo, tetrafluoroetileno hidrolizado y perfluoro (3,6-dioxi-4-metil-7-octensulfonilfluoruro) (TFE/PSEPVE) con una EM de 1050-1500. Como disolvente, la composición contiene agua o una mezcla de un 20 a un 80% en masa de agua y de un 80 a un 20% en masa de disolvente orgánico polar (metanol, etanol, n-butanol y otros). En 100 ml de la composición hay de 0,2 a 13 g de copolímero diluido. Tales composiciones se usan para la producción y reparación de las IEM que se usan en electrólisis. A partir de las composiciones indicadas pueden obtenerse IEM directamente, ya que la composición contiene copolímero con grupos de intercambio iónico.

Las desventajas de la composición de la patente de la URSS N° 1286108 son:

1. Un campo limitado de la aplicación de la composición relacionado con la baja resistencia de los artículos obtenidos a partir de la misma - películas o fibras, y EM comparativamente bajas del copolímero de intercambio iónico que se usa en la composición (1050-1500). De esta forma, la resistencia a la rotura de la película producida a partir de la composición fluida basada en el copolímero con EM 1100, formada a 120°C, es de 17,7 MPa (véase el ejemplo 3 en descripción de la patente de la URSS N° 1286108). Aunque esta resistencia se consiga mediante una inyección adicional de trietilfosfato (110% de la masa polimérica), se mantiene en la película obtenida del copolímero. La baja resistencia de los artículos obtenidos - películas o fibras, no permite usarlos directamente como IEM (sin refuerzo adicional, por ejemplo, en las FC o como fibras de separación de gas. El intervalo comparativamente estrecho de las EM del copolímero impide el uso de tales películas y fibras como membranas de distribución de gas, ya que para una distribución eficaz, normalmente se requiere un copolímero con  $EM > 1500$ . Además, tal composición no puede usarse para obtener detectores de humedad del aire ni detectores de hidrógeno para la deshidratación de gases y algunas otras aplicaciones, ya que también se requiere un copolímero con  $EM > 1500$ .
2. La complicación de la producción de la composición se relaciona con la necesidad de mezclar los componentes a altas temperaturas (170-250°C) bajo presión y calentamiento de larga duración bajo las temperaturas mencionadas (3-18 horas) y la posterior destilación



del disolvente. Probablemente, tal complicación de la producción está condicionada por los copolímeros con alto grado de cristalinidad y densidad relacionada, que son poco solubles en disolventes orgánicos, cuanto más en agua, que se mantienen en la composición. La densidad relacionada del copolímero de intercambio iónico es la relación de la densidad del copolímero de intercambio iónico y la densidad del mismo copolímero no hidrolizado en forma no iónica sin grupos de intercambio iónico. Se sabe que, normalmente, los copolímeros de tetrafluoroetileno con éter vinílico que contienen grupos perfluorosulfo (TFE/PSEPVE), por ejemplo, la marca comercial Nafion, Du Pont Company (ACS Symposium Perfluorinated Ionomer Membranes, Lake Buena Vista, Florida, 1982, 180, págs 217-248) tiene un alto grado de cristalinidad. Así pues, cuando la EM del copolímero es de 1100, el grado de cristalinidad es del 12%, cuando la EM es de 1200 el grado de cristalinidad es del 19% y cuando la EM es de 1400 el grado de cristalinidad es del 20%. Con respecto a la densidad del copolímero indicado en J. Appl. Polym. Sci., (v. 50, págs 1445-1452, 1993) y a los datos de los presentes solicitantes, por consiguiente, ésta es de 0,993 y 0,995.

#### DESCRIPCION DE LA INVENCION

El resultado técnico, cuya obtención se proporciona por la composición reivindicada, es el intervalo de ampliación de la aplicación de los artículos (películas, fibras y otros) obtenidos a partir de la composición. Además, las propiedades y la composición del copolímero de intercambio iónico usado conduce a la reducción de la duración del proceso y a la reducción de la temperatura de

producción de la composición, lo que se debe a la simplificación del proceso de producción.

El resultado técnico indicado se consigue por la  
 5 composición fluida que contiene copolímero de intercambio  
 iónico perfluorado con grupos funcionales  $-\text{SO}_3\text{M}$ , iones de  
 M-hidrógeno o iones de metales alcalinos (EM mayor de 900)  
 y un disolvente orgánico polar o una mezcla de un  
 disolvente orgánico polar y un disolvente no polar, y como  
 10 copolímero de intercambio iónico perfluorado, la  
 composición contiene un copolímero de intercambio iónico  
 perfluorado con un grado de cristalinidad del 2 al 10% y  
 una relación entre la densidad del copolímero de  
 intercambio iónico indicado y la densidad del copolímero  
 15 perfluorado original en forma no iónica de 0,90-0,97. La  
 relación de los componentes es, en % en masa:

	Copolímero de intercambio iónico perfluorado	1-35
	Disolvente orgánico polar o	
	mezcla de disolvente orgánico polar con disolvente	
20	no polar	65-99

Como copolímero de intercambio iónico perfluorado, la  
 composición fluida contiene un copolímero hidrolizado de  
 tetrafluoroetileno con éter vinílico que contiene grupos  
 25 perfluorosulfo con una EM de 1000-2600 o un copolímero  
 hidrolizado de tetrafluoroetileno con éter vinílico que  
 contiene grupos perfluorosulfo y un tercer comonomero  
 elegido entre el grupo que incluye perfluoro-2-metilen-4-  
 metil-1,3-dioxalano y perfluoroalquil vinil éter ( $\text{C}_1\text{-C}_3$  en  
 30 alquilo) con una EM de 1000-2600. Como disolvente orgánico  
 polar, la composición contiene uno o más disolventes  
 elegidos entre el grupo que incluye metanol, etanol,  
 isopropanol, n-propanol, isobutanol, n-butanol,  
 ciclohexanona, acetona, metiletilcetona, dimetilformamida,



dimetilacetamida y dimetilsulfóxido. Como disolvente no polar, la composición contiene uno o más disolventes no polares elegidos entre el grupo que incluye 1,1,2-trifluoro-1,2-dicloroetano, 1,1-difluoro-1,2-dicloroetano, 1,1,2-trifluorotricloroetano, 1,1,1-triclorobromoetano, 1,1-difluoro-1,2,2-tricloroetano, pentano, hexano, heptano, benceno o toluol.

La composición fluida contiene un disolvente orgánico polar y un disolvente orgánico no polar con una relación de masas, por consiguiente, de (1-10):1.

Las investigaciones realizadas por los autores de la invención demostraron que el grado de cristalinidad del copolímero perfluorado de intercambio iónico hidrolizado con grupos funcionales  $-\text{SO}_3\text{M}$ ,  $\text{M-H}$  o metal alcalino, como se ha mostrado anteriormente, tiene una gran influencia sobre su solubilidad en el disolvente orgánico polar o en la mezcla de disolventes polares y no polares. Se observó que cuando el grado de cristalinidad del copolímero era del 2 al 10%, la estructura del copolímero era óptima para proporcionar la difusión necesaria del disolvente orgánico que promueve la erosión del copolímero. El aumento del grado de cristalinidad por encima del 10% ocasiona la imposibilidad de producir una composición de alta calidad y la reducción del grado de cristalinidad a menos del 2% ocasiona al deterioro de las propiedades físico-químicas de las películas, fibras y otros artículos basados en dichas composiciones.

Usando un copolímero perfluorado de intercambio iónico con una densidad relacionada comparativamente baja (la relación de la densidad del copolímero en forma iónica y la densidad del mismo copolímero en la forma no iónica original) de 0,90-0,97, se promueve que sea posible la producción de esta composición. Se descubrió que cuando la densidad relacionada es menor de 0,90 y mayor de 0,97, no

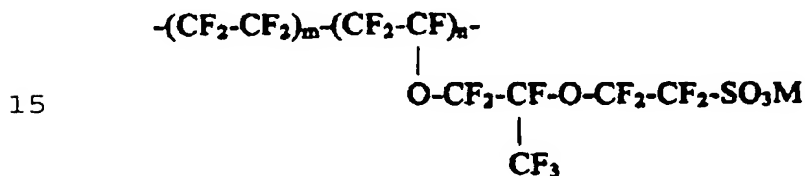
puede obtenerse una composición fluida de fluorocopolímero de intercambio iónico hidrolizado con una EM de 1000-2600 con el resultado técnico requerido. La razón es que cuando la densidad es mayor de 0,97, la difusión del disolvente se ve impedida y no puede generarse una solución estable del copolímero. Cuando la densidad relacionada es menor de 0,90, se impide la obtención del fluorocopolímero con el grado de cristalinidad requerido y, por consiguiente, no se proporciona la estructura óptima necesaria del copolímero. A causa de algunas propiedades significativas de los artículos obtenidos a partir de tal composición, tales como la permeabilidad de gas requerida de las películas y fibras, es importante que esta estructura proporcione la absorción y desorción del agua y de los disolventes orgánicos.

El uso de un copolímero perfluorado de intercambio iónico con un grado de cristalinidad del 2 al 10% y una relación entre la densidad del copolímero de intercambio iónico y la densidad del copolímero no hidrolizado original de 0,90 a 0,97 y, por consiguiente, con una estructura óptima que promueve la difusión del disolvente, ayuda a producir soluciones (composiciones) de los copolímeros con valores de EM de 1000-2600 y concentraciones del 1 al 35% en 3-4 horas sin usar altas temperaturas. No se requiere la destilación del disolvente.

El grado de cristalinidad del copolímero perfluorado de intercambio iónico que se usa para la composición puede controlarse por las condiciones de la síntesis del copolímero original en forma no iónica, la inyección del tercer monómero en el copolímero o las condiciones de hidrólisis cuando el copolímero se convierte de no iónico a la forma de intercambio iónico. La densidad relacionada del fluorocopolímero que se usa para producir la

composición podría conseguirse de dos formas. La primera es regular la densidad del fluorocopolímero original cambiando las condiciones de su síntesis y usando el tercer monómero. La segunda forma es regular la densidad del fluorocopolímero cuando se convierte de una forma no iónica en una forma de intercambio iónico.

Como copolímero de intercambio iónico perfluorado en la composición fluida reivindicada, se mantiene el copolímero de tetrafluoroetileno con éter vinílico que contiene grupos perfluorosulfo (TFE-SVE). La EM del copolímero es de 1000 a 2600 y la fórmula constitucional es la siguiente:

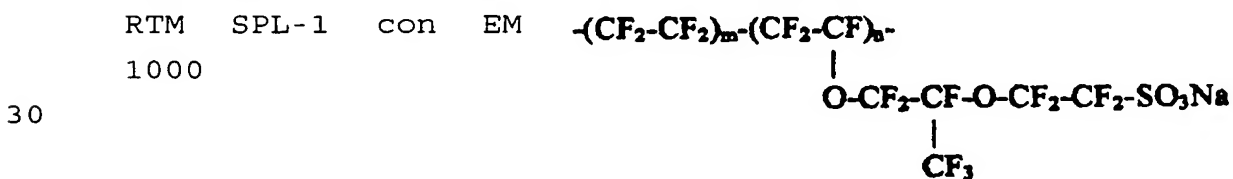


m = 64,9-95,5% en moles

n = 4,5-35,1 % en moles

M = H, Na, K o Li.

Como tercer comonómero de modificación en el fluorocopolímero mencionado, podría usarse perfluoro-2-metilen-4-metil-1,3-dioxolano, perfluoroalquil vinil éter (C<sub>1-3</sub> en alquilo). En los siguientes ejemplos del procesamiento de la invención, se usaron los copolímeros, sintetizados por los autores de la invención, con las siguientes fórmulas constitucionales:

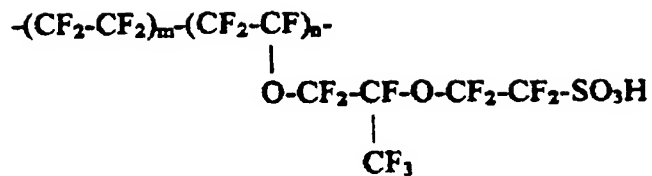


aquí m = 84,3% en moles

n = 15,7% en moles

RTM SPL-2 con EM

2600



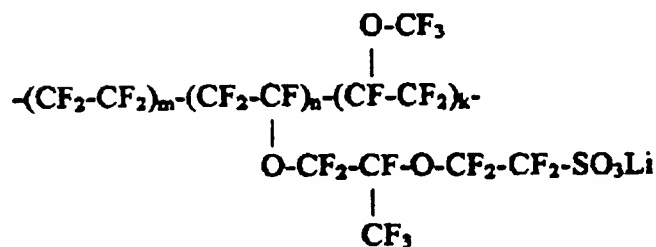
5

aquí m = 95,5% en moles

n = 4,5% en moles

RTM SPL-3 con EM

10 1100



15

aquí m = 85,5% en moles

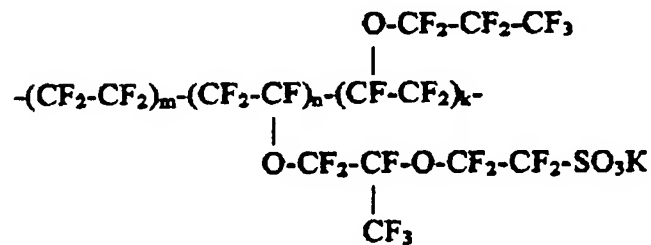
n = 13,1% en moles

k = 2,4% en moles

20

RTM SPL-4 con EM

1070



25

aquí m = 78,9% en moles

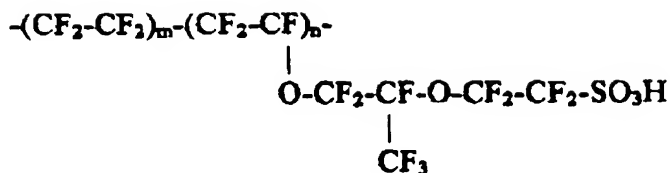
30 n = 15,8% en moles

k = 5,3% en moles

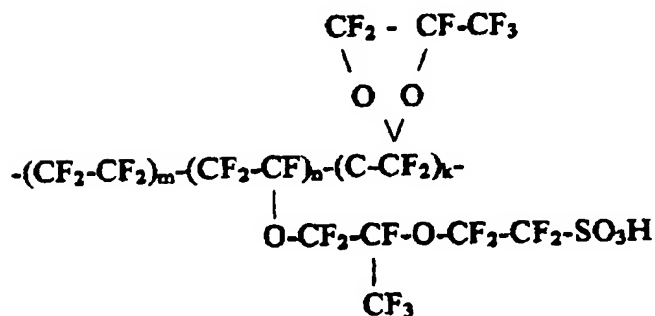
RTM SPL-5 con EM 1600

aquí m = 92,0% en moles

n = 8,0% en moles



RTM SPL-6 con EM  
1200

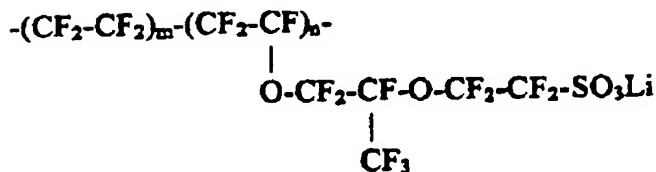


aquí m = 78,5% en moles

n = 13,1% en moles

k = 8,4% en moles

RTM SPL-7 con EM  
1700



aquí m = 92,6% en moles

n = 7,4% en moles.

La composición líquida reivindicada se obtiene disolviendo el polvo del copolímero perfluorado de intercambio iónico en un solo disolvente o en varios disolventes orgánicos polares o en una mezcla de un solo disolvente o de varios disolventes polares con un disolvente (disolventes) orgánico(s) no polar(es) bajo

agitación. La temperatura de disolución está en el intervalo de 20 a 90°C y se determina por la composición y la EM del copolímero, así como por la temperatura de ebullición de los disolventes usados. Los productos se obtuvieron a partir de la composición mediante rociado o impregnación bajo elevaciones de temperatura por etapas desde la temperatura ambiente hasta 40-80°C, dependiendo del disolvente usado. Se obtuvo una fibra hueca de separación de gas mediante moldeo "en húmedo".

Las propiedades del copolímero de flúor y las propiedades de las soluciones obtenidas a partir del mismo se determinaron de la siguiente forma:

1. La composición de copolímero de flúor se definió por espectroscopía IR usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1760.
2. La EM del copolímero de flúor se definió mediante RNS 17552-72.
3. El grado se obtuvo mediante un procedimiento radiográfico usando una cámara de dispersión de bajo ángulo CRM-1 (KPM-1?).
4. La densidad de los copolímeros de flúor se definió mediante RNS 15139-69.
5. La viscosidad de la composición se definió mediante RNS 9070-75E.
6. La resistencia de las películas producidas a partir del copolímero se definió mediante RNS 14236-81.

#### REALIZACION PREFERENTE DE LA INVENCION

A continuación se proporcionan ejemplos que ilustran la presente invención.

##### Ejemplo 1

Se usó un copolímero perfluorado de intercambio

iónico TFA con éter vinílico que contenía grupos de perfluoroazufre, SPL-2, con un grado de cristalinidad del 10% y una EM de 3600, con grupos de intercambio iónico en forma de  $-\text{SO}_3\text{H}$  y una relación de densidades de copolímero hidrolizado indicado y fuente de copolímero no hidrolizado (densidad relativa) de 0,97, para obtener la composición líquida.

Se introducen 4 g del copolímero indicado, SPL-2, en polvo, con un tamaño de partículas de 500-600  $\mu\text{m}$ , y 196 g de disolvente orgánico polar - alcohol isopropílico (iso-propanol) en un matraz de vidrio de fondo redondo con un volumen de 500 ml, que dispone de un mezclador de hélice, un termómetro y un refrigerador invertido. Después, se activa el mezclador y la solución se calienta hasta 80°C y se mantiene en mezcla bajo esta temperatura durante 4 horas. Después el matraz se enfría y la composición líquida obtenida se filtra a través de un filtro caprónico. La composición es una solución con un contenido de copolímero del 2% en masa (2% en masa de SPL-2 y 98% en masa de iso-propanol).

Ejemplos 2-10, 11-12 (ensayo)

Se produjo una composición líquida de una forma similar a la del ejemplo 1, pero se variaron las condiciones y la estructura de la composición.

En la Tabla 1 se proporciona la estructura de las composiciones obtenidas en los ejemplos 2-10 y 11-12 (ensayo), las condiciones de disolución del copolímero (preparación de la composición) y las propiedades de las composiciones.

Ejemplo 13

La composición obtenida de acuerdo con el ejemplo 1 y que contiene un 2% en masa de copolímero SPL-2 con una EM de 2600 y un 98% en masa de iso-propanol, se usó como aglutinante para la producción de MEA.

Se mezclan 0,9 g de electrocatalizador - negro de platino (con un tamaño de partículas de  $0,04\ \mu\text{m}$ ) con 0,03 g de material no activo conductor de corriente - carbono con un tamaño de partículas de  $0/001\ \mu\text{m}$  en un depósito de vidrio. Después de esto, se añaden 0,07 g de copolímero en forma de una composición de acuerdo con el ejemplo 1 a la mezcla obtenida, particularmente una solución al 2% de copolímero SPL-2 en iso-propanol. La masa viscosa obtenida de material de electrodo se aplica en una de las superficies secadas al aire de la IEM, representando una película de  $200\ \mu\text{m}$  de espesor producida a partir del copolímero SPL-2, pero con una EM de 1200 y un grado de cristalinidad del 12%, frotando una capa de tal espesor que después de secar la capa de material de electrodo ésta sea de  $20\ \mu\text{m}$ . Después, el MEA obtenido se pone en un termostato y se trata bajo el siguiente aumento de temperatura por etapas: mantenido a  $20-22^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos, a  $60^{\circ}\text{C}$  durante 40 minutos y a  $80^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos. Después de esto, se saca la IEM del termostato, se enfría a temperatura ambiente y, análogamente, se aplica el mismo material de electrodo en la otra superficie, y después se pone de nuevo en el termostato y se trata de la misma manera. El MEA producido se ensaya en la célula de combustible de la siguiente manera. El material de carbono impregnado por la dispersión de politetrafluoroetileno (Condiciones Técnicas -TU 6-05-1246-81) se pone sobre las dos superficies de las capas de electrodo del MEA obtenido y se expone a compresión. Después se aplican colectores de corriente de carbono a las dos superficies del MEA y el conjunto se pone en una célula de combustible. Las investigaciones del MEA se mantienen a  $80^{\circ}\text{C}$ , alimentando la célula de combustible mediante gases: hidrógeno en la celda anódica bajo una presión de 1 atm. y oxígeno en la celda catódica bajo una



presión de 1 atm. Se obtuvieron los siguientes atributos de rendimiento:

voltaje en el elemento - 0,78 - 0,80 V;

Densidad de corriente - 0,5 A/cm<sup>2</sup>.

5        La celda de combustible funcionó de forma estable durante 3000 horas, después de esto, el proceso se interrumpió y el MEA se retiró de la celda. La inspección visual del MEA no mostró ningún cambio.

Ejemplo 14.

10       Se usó la composición obtenida de acuerdo con el ejemplo 2 y que contenía un 12% en masa de copolímero SLP-1 con una EM de 1000 y un 88% en masa de metiletilcetona para obtener un catalizador superácido para la síntesis de 4-metil-2-tretbutilfenol.

15       Se ponen gránulos de gel de sílice en un embudo Buchner y este último se conecta a un matraz Bunzen. Después, el matraz se somete a vacío y se añade permanentemente la composición líquida al embudo de forma que todos los gránulos se cubran y después de retirar el disolvente, el espesor de la capa de cobertura sea de 5-10  $\mu$ m. Después se quita el vacío y los gránulos se secan a 22°C durante 20 minutos y a 40°C durante 20 minutos. Después de retirar los gránulos de disolvente recubiertos con SPL-1, que es el catalizador superácido, se usan para 25 la desalquilación de 4-metil-2,6-di-tretbutilfenol a 150°C durante 50 minutos. El rendimiento de 4-metil-2,6-di-tretbutilfenol es del 86%.

Ejemplo 15

30       Se usó la composición obtenida de acuerdo con el ejemplo 3, que contiene un 8% en masa de copolímero SPL-4 con una EM de 1070 y un 92% en masa de acetona, para preparar una membrana de separación de gas en uniforme de película.

La membrana en uniforme de película se prepara

rociando la composición indicada sobre vidrio con tal capa que después de eliminar la película de disolvente tenga un espesor de 40  $\mu\text{m}$ . El vidrio con la composición se pone en un termostato y se evapora el disolvente a elevaciones  
5 graduales de temperatura de 22 a 40°C durante 40 minutos (a 22°C durante 10 minutos y a 40°C durante 30 minutos). La película se separa del vidrio y se usa como membrana de separación de gas. Se administra una mezcla inicial gaseosa de fluoruro de hidrógeno y 1,1,2-  
10 triclorotrifluoroetano (80% en volumen de fluoruro de hidrógeno y 20% en volumen de 1,1,2- triclorotrifluoroetano) a un recipiente de alta presión. La presión diferencial parcial del fluoruro de hidrógeno en la membrana es de 50 kPa. El coeficiente de  
15 selectividad obtenido basándose en el análisis de la composición y cantidad de la mezcla gaseosa en la cámara de entrada es de aproximadamente  $1 \times 10^3$ , con una concentración del fluoruro de hidrógeno en la productividad de elemento de 0,251  $\text{m}^3/\text{m}^2$  hora de mezcla  
20 gaseosa.

#### Ejemplo 16.

La composición obtenida de acuerdo con el ejemplo 9, que contenía un 7% en masa de copolímero SPL-6 con una EM de 1200 y un 93% en masa de isopropanol y mezcla de  
25 benceno (relación de masas de 10:1) se usó cuando se producía la membrana de intercambio iónico en uniforme de una película.

La membrana en uniforme de película se prepara rociando la composición sobre vidrio con una capa tal que  
30 después de eliminar la película de disolvente tenga un espesor de 200  $\mu\text{m}$ . El vidrio con la composición se pone en un termostato, se evapora el disolvente a elevaciones graduales de temperatura con una exposición a 22°C durante 10 minutos y a 75°C durante 40 minutos. Después de retirar

el disolvente, la membrana (película) tenía un espesor de 205  $\mu\text{m}$  y una resistencia a la tracción de  $2,78 \times 10^7$  Pa. La película obtenida se usó como membrana cuando se producía MEA para la electrólisis acuosa.

5        Se ponen 0,91 g de electrocatalizador - negro de platino (con un tamaño de partículas de 0,06  $\mu\text{m}$ ) mezclados con 0,04 g de copolímero en forma de una solución al 1,8% de copolímero SPL-5 con una EM de 920 y un grado de cristalinidad del 2%, en un depósito de vidrio, para  
10       producir el material de electrodo. La masa viscosa obtenida se aplica sobre una de las superficies de la IEM indicada, en forma de una película secada al aire, rociando la composición con una capa tal que después de eliminar el disolvente la capa del material de electrodo  
15       tenga una carga de platino de 1,2  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Después, la película se pone en un termostato y se trata térmicamente con elevaciones graduales de la temperatura: exposición a 40°C durante 15 minutos y a 70°C durante 40 minutos. Después se retira este MEA del termostato, se enfría a  
20       temperatura ambiente y análogamente se aplica el mismo material de electrodo en el otro lado, se pone en el termostato y se trata térmicamente como se ha mencionado anteriormente. El MEA obtenido se ensaya en la electrólisis acuosa. El colector de corriente de titanio poroso con plomo prensa al MEA por ambos lados, el  
25       conjunto obtenido se compacta con la ayuda de chapas combadas, se sumerge en un recipiente con agua destilada y se aplica una corriente eléctrica con una intensidad de 0,5-1  $\text{A}/\text{cm}^2$  a 90°C durante 1 hora. La IEM obtenida se  
30       instala en la celda para la electrólisis del agua destilada. El voltaje en el bloque fue de 1,69 V a una densidad de corriente de 1  $\text{A}/\text{cm}^2$  y una temperatura de 110°C.

Ejemplo 17.



La composición obtenida de acuerdo con el ejemplo 10, que contenía un 6% en masa de copolímero SPL-7 con una EM de 1700 y un 94% en masa de mezcla de iso-propanol y heptano (relación de masas 2:1) se usó cuando se producía una película para la producción de un sensor de la humedad del aire.

La película se obtiene rociando la composición sobre la superficie de vidrio de tal forma que la capa formada sobre la superficie de vidrio tenga un espesor de 40  $\mu\text{m}$  y dimensiones de 50 x 50 cm. El vidrio con la composición se pone en un termostato y el disolvente se evapora con elevaciones graduales de la temperatura a 22°C durante 10 minutos, a 70°C durante 20 minutos y a 80°C durante 20 minutos. Después se usa este vidrio con la película de SLP-7 formada sobre él como elemento sensible para un sensor de la humedad del aire que funciona por el principio de cambio de resistencia eléctrica cuando cambia la sequedad de la película. El dispositivo con el sensor de humedad indicado responde a cambios de la humedad del aire dentro de los límites del 20 al 100%.

#### Ejemplo 18.

La composición obtenida de acuerdo con el ejemplo 6 y que contenía un 10% en masa de copolímero SPL-5 con una EM de 1600 y un 90% en masa de etanol y dimetilformamida en una relación de masas de 1:1, se usó cuando se producía una fibra hueca de separador de gas.

La fibra hueca se produjo en una planta a escala de laboratorio mediante un proceso "en húmedo" en un baño que contenía un 80% en masa de agua y un 20% en masa de etanol. El diámetro interno de la fibra fue de 80  $\mu\text{m}$ , con un espesor de la pared de 40  $\mu\text{m}$ .

La fibra hueca obtenida se usó en un dispositivo de separación de gas para la separación de amoníaco de una mezcla de amoníaco - hidrógeno.

La mezcla gaseosa, que constaba de un 50% en volumen de amoníaco y un 50% en volumen de hidrógeno, se introdujo en la fibra hueca prehumedecida con vapor de agua, a una presión de 100 kPa y a 22°C. Los coeficientes de permeabilidad de los gases que formaban la mezcla se calcularon basándose en el análisis de la composición gaseosa fuera de la fibra. Estos eran de  $3,82 \times 10^{-11}$  para el amoníaco y de  $1,99 \times 10^{-15}$  moles.m/m<sup>2</sup>s, Pa, para el hidrógeno, y el coeficiente de selectividad era de 1,92 x 10<sup>4</sup> a favor del amoníaco. Después de la separación, la mezcla contenía un 99,8% en volumen de amoníaco y un 0,2% en volumen de hidrógeno.

La composición reivindicada, en comparación con la composición de acuerdo con el prototipo, contiene un copolímero perfluorado de intercambio iónico con un intervalo mayor de masas equivalentes. La composición reivindicada contiene un copolímero con una EM de 1000 a 2600, mientras que la composición de acuerdo con el prototipo contiene un copolímero con una EM de 1050 a 1500, es decir, es mayor en 1100. Además, los productos de la composición reivindicada tienen una mayor resistencia mecánica. Por ejemplo, la membrana de 205 µm de espesor de la composición reivindicada tiene una resistencia de 27,8 MPa, mientras que la membrana obtenida a partir de la composición prototipo tiene sólo 17,5 MPa.

Tal amplio intervalo de EM del copolímero de intercambio iónico en la composición reivindicada y también la alta resistencia de los artículos producidos a partir de la misma (películas y fibras) permite un campo significativamente amplio de aplicación práctica de la composición reivindicada en comparación con las composiciones conocidas (de acuerdo con el prototipo y composiciones análogas). Las películas, fibras y otros productos de la composición reivindicada se obtienen sin

ningún aditivo ni material de refuerzo. Pueden usarse directamente como IEM durante la electrólisis acuosa, en células de combustible, dispositivos de separación de gas, sensores de humedad y similares.

5        Además, las composiciones reivindicadas que contienen copolímero con una EM mayor de 1500, pueden usarse durante la producción de membranas de separación de gas adecuadas para la separación de mezclas gaseosas con altos contenidos de componentes no específicos y que  
10       proporcionan la producción de gas separable con un alto grado de pureza, y también durante la producción de sensores de la humedad del aire muy sensibles, controlando de forma más precisa el cambio de la humedad del aire en volúmenes cerrados.

15       Los procedimientos para obtener la composición reivindicada son significativamente más sencillos que el procedimiento de producción de la composición de acuerdo con el prototipo, ya que se realiza en condiciones más suaves - bajo presión atmosférica y a 20-95°C en lugar de  
20       a 170-250°C y autopresión de acuerdo con el prototipo, y además se omite la etapa de concentración de la composición, ya que la composición reivindicada se obtiene de una vez en forma de una solución con la concentración requerida. Además, la duración del proceso de producción  
25       de la composición de acuerdo con el prototipo se acorta de 2 a 6,5 veces (de 3-18 horas a 1,5-4 horas).

REIVINDICACIONES

1. Composición fluida que contiene copolímero de intercambio iónico perfluorado con grupos funcionales  
5 -SO<sub>3</sub>M, iones de M-hidrógeno o iones de metales alcalinos (EM mayor de 900) y un disolvente orgánico polar o una mezcla de un disolvente orgánico polar y un disolvente no polar y, como copolímero de intercambio iónico perfluorado, la composición contiene un copolímero de  
10 intercambio iónico perfluorado con un grado de cristalinidad del 2 al 10% y una relación entre la densidad del copolímero de intercambio iónico indicado y la densidad del copolímero perfluorado original en forma no iónica de 0,90-0,97. La relación de los componentes es,  
15 en % en masa:

Copolímero de intercambio iónico perfluorado	1-35
Disolvente orgánico polar o mezcla de disolvente orgánico polar con disolvente no polar	65-99.

20

2. Composición según la reivindicación 1, caracterizado porque como copolímero de intercambio iónico perfluorado, contiene un copolímero hidrolizado de tetrafluoroetileno con éter vinílico que contiene grupos perfluorosulfo con  
25 una masa equivalente de 1000-2600.

3. Composición según la reivindicación 1, caracterizado porque como copolímero de intercambio iónico perfluorado, contiene un copolímero hidrolizado de tetrafluoroetileno con éter vinílico que contiene grupos perfluorosulfo y un  
30 tercer comonómero de modificación elegido entre los siguientes: perfluoro-2-metilen-4-metil-1,3-dioxalano y perfluoroalquil vinyl éter, que contiene de 1 a 3 átomos de carbono y con una masa equivalente de 1000-2600.



4. Composición según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como disolvente orgánico polar contiene uno o varios disolventes orgánicos elegidos entre el grupo que incluye metanol, etanol, isopropanol, n-  
5 propanol, isobutanol, acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, dimetilformamida, dibutilformamida, dimetilacetamida y dimetilsulfóxido.

5. Composición según las reivindicaciones 1 a 4,  
10 caracterizada porque como disolvente orgánico no polar contiene uno o varios disolventes orgánicos elegidos entre el grupo que incluye 1,1,2-trifluoro-1,2-dicloroetano, 1,1-difluoro-1,2-dicloroetano, 1,1,2-trifluorotricloroetano, 1,1,1-triclorobromoetano, 1,1-  
15 difluoro-1,2,2-tricloroetano, pentano, hexano, heptano, benceno y tolueno.

6. Composición fluida de los puntos 1 a 5 que tiene la siguiente característica distintiva: contiene un  
20 disolvente orgánico polar y un disolvente orgánico no polar en una relación de masas, por consiguiente, de (1-10):1.

Tabla N° 1 Condiciones de preparación de las composiciones. Su composición y propiedades

NN	Copolimero TFE-SVE						Disolventes			Condiciones de la solución		Propiedades de la composición	
	Abreviatura	Cantidad, g	Masa equivalente	Grado de cristalinidad, %	Densidad relativa	Forma	Polar	No polar	Peso total, g	Temperatura °C	Tiempo h	Concentración de copolímero en solución, % en masa	Viscosidad (BZ-A), s
							Relación de masas						
1	SPL-2	4	2600	10	0,97	-SO <sub>3</sub> H	Isopropanol	-	196	80	4	2	8
2	SPL-1	12	1000	2	0,9	-SO <sub>3</sub> Na	Metilacetona	-	88	20	2	12	40
3	SPL-4	8	1070	8	0,95	-SO <sub>3</sub> K	Acetona	-	92	22	3	8	38
4	SPL-4	9,3	1070	6	0,93	-SO <sub>3</sub> K	Etolanol	-	91	75	2	9,3	30
5	SPL-3	35	1100	9	0,92	-SO <sub>3</sub> Li	Dimetilformamida	-	65	80	2,5	35	450
6	SPL-5	10	1600	10	0,97	-SO <sub>3</sub> H	Dimetilformamida + etanol	-	90	95	2	10	51
7	SPL-1	15	1000	4	0,94	-SO <sub>3</sub> Na	1:1 etanol + metilacetona	-	85	80	1,5	15	63
8	SPL-2	1	2600	10	0,97	-SO <sub>3</sub> H	Etanol	1,1,1 Tricloro-bromoetano	99	80	3	1	5
9	SPL-6	7	1200	7	0,96	-SO <sub>3</sub> H	Isopropanol	Benceno	93	75	3	7	23
10	SPL-7	6	1700	7,5	0,963	-SO <sub>3</sub> Li	Isobutanol	Benceno	87	90	2	6	15
11	SPL-6 (control)	2	1200	12	0,97	-SO <sub>3</sub> H	Isopropanol	-	198	75	3	0	-
12	SPL-6 (control)	2	1200	10,5	0,993	-SO <sub>3</sub> H	Isopropanol	-	198	75	3	0	-